

SÉRIE A, N° 1021

N° D'ORDRE :

1857

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Herbert BRENNEN

1^{re} THÈSE. — ÉTUDES SUR LES ISOTOPES DU PLOMB.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Mai 1925 devant la Commission d'examen.

M^{me} CURIE..... *Présidente.*

MM. URBAIN }
JEAN PERRIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

SÉRIE A, N^o 1021

N^o D'ORDRE :

1857

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Herbert BRENNEN

1^{re} THÈSE. — ÉTUDES SUR LES ISOTOPES DU PLOMB.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Mai 1925 devant la Commission d'examen.

M ^{me} CURIE.....	<i>Présidente.</i>
MM. URBAIN	} <i>Examineurs.</i>
JEAN PERRIN.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1925

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof.*... Physiologie végétale,

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. } P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.



	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
<i>Professeurs</i>	CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie comparée.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	DANGEARD.....	Botanique.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
	DUBOSQ.....	Biologie maritime.
	M. TIFENEAU.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JULIA.....	Mathématiques générales.

HÉROUARD.....	Zoologie.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
MAUGUIN.....	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.

Secrétaire..... D. TOMBECK,

A MA MÈRE

A M^{me} PIERRE CURIE

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A D^r F. ADAMS

Doyen de la Faculté de Science Appliquée de l'Université de Mc Gill,
Montréal (Canada).

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A D^r R. F. RUTTAN

Directeur de Chimie de l'Université de Mc Gill, Montréal (Canada).

Hommage de respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉTUDES SUR LES ISOTOPES DU PLOMB

PAR HERBERT BRENNEN

INTRODUCTION

Ce travail a pour objet :

1° L'essai de séparation des isotopes du plomb par la réaction du réactif de Grignard sur le chlorure de plomb (chapitre III).

2° L'essai de séparation des isotopes du plomb par la cristallisation fractionnaire du plomb (chapitre IV).

3° La détermination du poids atomique du plomb sur deux échantillons provenant de la pechblende du Congo Belge (chapitre V).

Les deux premières parties de ce travail aussi bien que la troisième ont demandé des déterminations précises du poids atomique du plomb. On a décrit la méthode employée dans le chapitre II.

De plus, il a paru utile de donner un résumé de l'histoire d'isotopie dans le chapitre premier.

Ce travail a été fait à l'Institut du Radium à la demande de Mme Curie et d'après ses conseils et ses directives. Je suis heureux de la remercier pour ses conseils qui m'ont été très précieux et pour m'avoir donné toute facilité de travail dans son Laboratoire. Je dois remercier également ses collaborateurs, en particulier Mlle I. Curie qui était toujours prête à m'aider de ses excellents conseils.

CHAPITRE PREMIER

L'HISTOIRE DE L'ISOTOPIE

La découverte de l'isotopie.

Par des considérations théoriques sur les molécules (Roscoe et Harden, *Théorie atomique de Dalton*), Dalton a été amené, en 1803, à la découverte de sa théorie atomique, qui est une doctrine fondamentale de la chimie et qui fut régénérée pour la science moderne, comme un phénix des cendres de l'ancienne philosophie grecque (Nernst, *Traité de Chimie générale*, 2^e édition française, 1^{re} partie, p. 43). Des cinq postulats énoncés par Dalton il n'en est qu'un seul à ce jour dont la validité soit contestée. Ce postulat, d'après lequel les atomes d'un même élément sont semblables entre eux et égaux en poids, est pris comme définition du mot élément (F.-W. Aston, *Les Isotopes*, traduction par Mlle S. Veil, Paris, 1923). En se basant sur les poids atomiques encore mal déterminés à cette époque, Prout a avancé environ dix années après l'énonciation de la théorie de Dalton, l'hypothèse que les atomes des éléments ne sont tous que des agrégats d'atomes d'hydrogène. Dans cette manière de voir, on pourrait exprimer par des nombres entiers les poids atomiques de tous les éléments quand on les rapporte à celui de l'hydrogène, pris comme unité. Comme les déterminations des poids atomiques devenaient de plus en plus précises et concordantes, on vit qu'il était impossible d'exprimer en nombres entiers les poids atomiques de tous les

éléments. Vers 1860-1865, J. Stas écrivait : « Autant qu'un homme puisse atteindre la certitude en de telles matières, je suis parvenu à la conviction que la loi de Prout n'est autre chose qu'une illusion, une spéculation pure, définitivement contredite par l'expérience. Ainsi les chimistes ont rejeté l'hypothèse de Prout. Mais il restait cependant un fait à expliquer : c'est que les poids atomiques de beaucoup d'éléments diffèrent d'un nombre entier de quelques centièmes seulement et que cela a lieu beaucoup plus souvent que ne peut expliquer la théorie des probabilités. Aston (*Les Isotopes*, p. 3) dit qu'il est presque inconcevable que les savants n'aient pas songé à conserver l'hypothèse de Prout et à sacrifier le postulat de Dalton d'après lequel les atomes d'un même élément sont égaux en poids. Schutzenberger a été le premier à mettre en doute, en l'absence de toute preuve positive, ce postulat de Dalton.

En 1883, Marck, au Bureau International des Poids et Mesures, observa des écarts de densité inexpliqués du mercure, suivant les méthodes de purification, mais, ainsi qu'à beaucoup d'autres observations importantes dans la science, on n'attacha à celle-ci aucune attention, et après bien des années, on a redécouvert le même phénomène, cette fois à la suite de considérations théoriques. Ce fut la première séparation partielle des isotopes d'un élément.

Par de multiples et laborieuses précipitations fractionnées, Crookes (*Nature*, 34, 423, 1886 ; *T. C.*, S., 53, 487, 1887 et 55, 257, 1889) parvint à décomposer la terre yttria en un certain nombre de constituants ayant des spectres de phosphorescence différents, mais des propriétés chimiques très voisines. Cela amena Crookes à douter du postulat de Dalton, cité plus haut et à appeler les éléments tels que l'yttrium, alors considéré comme un élément, des métaéléments. Il suggérait que la même idée pouvait s'appliquer aux éléments en général. On peut considérer ces hypothétiques métaéléments, qui différeraient légèrement en poids et

dont le mélange constituait un élément chimique, comme la première explication plausible des poids atomiques fractionnaires. Cependant, avec le perfectionnement des méthodes chimiques, les terres rares, l'une après l'autre, cédaient à l'analyse et, par conséquent, on délaissait la théorie des métaéléments. Cependant, rejetée provisoirement par les chimistes, l'hypothèse de Prout se ravivait sous l'impulsion des physiciens par la découverte de l'électron, de l'invariance de sa charge électrique et de son poids atomique qui est 0,00055 (oxygène = 16) pour de faibles vitesses (moins de 0,1 de celle de la lumière), quel que soit l'atome dont provient l'électron. Néanmoins, le caractère fractionnaire des poids atomiques restait inexpliqué.

De nombreuses tentatives ont été faites pour trouver des relations entre les propriétés des éléments et leurs poids atomiques, mais on n'est arrivé à la généralisation complète et à l'utilisation logique pour une classification unitaire que grâce aux travaux de Mendéléïef et de Lothar Meyer en 1869 qui, par des méthodes peu différentes, sont arrivés à ce même résultat que *les propriétés des éléments sont des fonctions périodiques des poids atomiques*. Chaque place dans le tableau bien connu de Mendéléïef correspond à un élément.

Cependant là aussi, il y avait des anomalies : à cause de l'ensemble de leurs propriétés chimiques et physiques, il fallait insérer l'élément cobalt entre les éléments fer et nickel, bien que le poids atomique du nickel soit compris entre ceux du fer et du cobalt ; on devait aussi insérer l'iode après le tellure bien que les poids atomiques de ces corps soient dans l'ordre inverse. La découverte des gaz nobles, l'hélium, l'argon, etc., introduisit de nouvelles complications, premièrement, voici un groupe d'éléments sans activité chimique (c'est une objection faible) et, deuxièmement, le poids atomique de l'argon est plus élevé de celui du potassium tandis que, dans la classification, il faut insérer l'argon

avant le potassium. Le groupe des terres rares, éléments de propriétés chimiques très voisines, correspond à une lacune sérieuse de la périodicité du tableau. Ces objections contre le tableau de Mendéléïef montraient clairement que la périodicité des propriétés dépend de quelque chose de différent du poids atomique.

En 1896, Henri Becquerel (*C. R.*, 122, 420, 1896) observa l'émission spontanée de rayons par l'uranium et ses composés. Deux années plus tard, Mme Curie (*C. R.*, 126, 1101, 1898) et C.-G. Schmidt (*Wiedemanns Ann.*, 64, 720, 1898) ont observé, indépendamment l'un de l'autre, une propriété analogue des composés du thorium. Mme Curie (*C. R.*, juillet 1898) a proposé d'appeler de telles substances *radioactives* et le phénomène *radioactivité* et elle montra aussi que *la radioactivité est une propriété atomique de la matière*. Une nouvelle méthode d'analyse chimique établie par M. et Mme Curie, suppose que les radioéléments ont des propriétés chimiques définies, grâce auxquelles ils peuvent être séparés, leur rayonnement intervenant uniquement comme indicateur très sensible de leur présence (Mme Curie, *L'isotopie et les éléments isotopes*, Paris, 1924). L'application de ce principe a conduit à la découverte des éléments nouveaux, polonium (P. et Mme Curie, *C. R.*, t. 127, 175, 1898), radium (P. Curie, Mme Curie et G. Bémont, *C. R.*, t. 127, déc. 1898), actinium (A. Debierne, *C. R.*, t. 129, 1899) puis un grand nombre d'autres éléments radioactifs.

En 1900, K. Hofman et E. Straus ont isolé dans la pechblende et autres minéraux radioactifs, des préparations de plomb qui sont radioactives. Ils ont supposé l'existence d'une matière radioactive nouvelle. Rutherford a éclairci la véritable nature du plomb radioactif. Il a montré plus tard que ce radio-plomb est identique avec le produit de désintégration de radium.

Boltwood (*Amer. J. Sc.*, 22, 537, 1906 ; 24, 370, 1907) découvrit dans le groupe radioactif un nouvel élément qu'il

appela « ionium » et qu'il décrivit comme doué de propriétés chimiques analogues à celles du thorium, de plus, il trouva impossible de séparer à nouveau les sels d'ionium et de thorium quand les deux éléments se trouvaient mélangés. En continuant le travail de Boltwood, Marckwald et Keetmann (*Jahr. Radioaktivität*, 6, 269, 1909), puis Auer von Welsbach (*Wien. Ber. IIA*, 119, 1011, 1910) montrèrent l'impossibilité de séparer l'ionium et le thorium par un procédé chimique quel qu'il soit. On découvrait bientôt beaucoup d'autres cas d'identité chimique.

Se basant sur ces essais de séparation infructueux, F. Soddy affirma dès 1910 (*Chem. Soc. Ann. Reports*, 285, 1910) l'identité chimique des éléments dont on n'avait pas réussi à modifier la proportion relative. Il admet que dans ces cas la séparation est impossible en principe par les méthodes de la chimie et suggéra l'idée, exprimée déjà par Crookes, que les éléments chimiques non radioactifs peuvent être également des mélanges d'éléments non séparables, ce qui expliquerait l'absence de relations numériques entre les poids atomiques. Il donna plus tard à ces éléments non séparables qui, différant par leurs poids atomiques, occupent cependant une seule et même place dans le tableau de classification périodique des éléments, le nom d'*isotopes* et au phénomène, celui d'*isotopie* (F. Soddy, *The Chemistry of the Radio Elements*, London, 1914).

On a montré que la radioactivité embrasse trois espèces de rayons : 1° les rayons α ou atomes d'hélium en mouvement portant deux charges élémentaires d'électricité ; 2° les rayons β , qui ne sont autres que des électrons en mouvement ; 3° les rayons γ qui sont des rayons X de courte longueur d'onde. La découverte par Ramsay et Soddy (*Phys. Zeit.*, 1903) que le radon (l'émanation de radium) produit de l'hélium, fut la première preuve directe de la production d'un élément à partir d'un autre. La découverte que les rayons α , quelle que soit leur origine, sont des atomes

d'hélium donna une autre confirmation à l'hypothèse de Prout, bien que Prout eût considéré comme atome primordial l'atome d'hydrogène.

Les professeurs Rutherford et Soddy (*Phil. Mag.*, 103. 576; *Trans. Roy. Soc.*, 169, 1904) ont avancé la théorie de la désintégration de l'atome et ont admis que la transformation d'un élément en un autre suit une loi rigoureusement déterminée, la même qui gouverne une réaction chimique, non réversible et mono-moléculaire. Ceci veut dire que le nombre des atomes d'un corps qui se transforment par unité de temps est proportionnel au nombre des atomes non transformés. Il s'ensuit que le nombre d'atomes qui se détruisent dans l'unité de temps décroît exponentiellement avec le temps selon la formule :

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

où N et N_0 sont les nombres d'atomes de la substance considérée aux temps 0 et t , tandis que λ est une constante caractéristique, nommée constante radioactive. Dès le commencement de l'étude de la radioactivité on a montré que les constantes radioactives des éléments qui ont été reconnus plus tard comme isotopes (tels que le radon, l'actinon et le thoron), ont des valeurs différentes et sont, par conséquent, indépendantes du nombre atomique qui caractérise les isotopes d'un élément. Ces constantes radioactives semblent aussi indépendantes des conditions expérimentales (Mme Curie, *Traité de Radioactivité*, p. x).

En se basant sur le fait, que les rayons α sont des atomes d'hélium portant deux charges élémentaires d'électricité et que les rayons β sont des électrons, ainsi que sur les propriétés chimiques des éléments radioactifs. Soddy (*Chem. News*, 28 fév. 1913) et Fajans (*Physik. Zeitschr.*, 15 fév. 1913) sont arrivés, à peu près en même temps et indépendamment, à la loi chimique des transformations radioactives. Cette loi s'exprime en deux propositions (Mme Curie, *L'Isotopie*, etc., p. 44) :

1° Quand une transformation radioactive a lieu avec émission de rayons α , l'élément qui en résulte, dont le poids atomique est de quatre unités inférieur à celui de la substance mère est reculé par rapport à celle-ci de deux places dans le système périodique.

2° Quand une transformation radioactive a lieu sans émission de rayons α , l'élément qui en résulte a le même poids atomique que la substance mère ; il est avancé par rapport à celle-ci d'une seule place, dans le système périodique.

Cette règle s'applique aux transformations qui comportent l'émission de rayons β et γ et à celles dites « sans rayons », lesquelles sont d'ailleurs probablement accompagnées d'une faible émission de rayons β .

En 1911, Soddy (*The Chemistry of the Radio Elements*, 1911) a énoncé la première partie de cette loi tandis que Russell (*Chem. News.*, 31 janvier 1913) a publié le premier la loi concernant les deux espèces de rayons, mais n'a pas pu montrer comment les éléments s'enchainent de façon continue dans la table périodique, et son exposé manque de simplicité. Les lois énoncées ci-dessus sont une conséquence naturelle d'une généralisation beaucoup plus vaste, due à Van den Broek et à Moseley.

En 1901, Perrin (*Revue Scientifique*, 1901) proposait pour un atome l'image d'un petit système planétaire dans lequel les corpuscules les plus éloignés du centre d'attraction seraient susceptibles de se détacher le plus facilement. En 1906, J.-J. Thomson avançait l'hypothèse que les atomes sont formés d'une sphère avec distribution uniforme en volume de charge positive et avec des électrons contenus à l'intérieur. Mais cette hypothèse rencontrait beaucoup de difficultés, en particulier elle ne pouvait expliquer la dispersion des rayons α par la matière. Le passage des rayons α des corps radioactifs au travers de la matière se fait en général sans changement de direction notable ; cependant, certains de ces rayons sont rejetés dans des directions qui s'écartent

beaucoup de leur trajectoire primitive. Pour expliquer ces déviations de grands angles, Rutherford (*Phil. Mag.*, 41, 669, 1911) en élargissant l'hypothèse de Perrin, admit que chaque atome est composé d'un noyau central de très petites dimensions, portant une charge positive et presque tout le poids et d'un cortège d'électrons distribués autour de ce noyau à des distances grandes par rapport à ses dimensions, et portant au total une charge égale à la charge nucléaire. Rutherford a montré, à l'aide de la dispersion des particules α , que la charge positive du noyau est approximativement égale à celle de $\frac{A}{2}$ électrons, A étant le poids atomique. Dans

la même année, en se basant sur le caractère atomique des phénomènes radioactifs, Mme Curie (*Conseil de Physique*, Solvay, Bruxelles, 1911) a admis la présence dans les atomes de deux espèces d'électrons : les électrons périphériques qui interviennent dans les relations de l'atome avec l'extérieur et sont utilisés pour l'émission de rayonnement calorifique et lumineux pour la conduction électrique dans les métaux ou gaz ionisés et pour les échanges thermiques, et les électrons essentiels ayant une liaison beaucoup plus profonde et ne se manifestant que dans l'émission de rayons β . La différence fondamentale entre les deux catégories consiste en ceci qu'un atome peut perdre un ou plusieurs électrons périphériques sans changer de nature, tandis que l'émission d'un rayon β entraîne la transformation de l'édifice atomique. Les électrons essentiels ne peuvent donc venir que du noyau.

Un support solide fut donné au modèle d'atome de Rutherford par N. Bohr (*Phil. Mag.*, 1913, p. 437) qui, en lui appliquant la théorie de quanta de Planck, parvint à expliquer les spectres de l'hydrogène et de l'hélium.

Les travaux effectués par les physiciens sur les rayons X, découverts par Roentgen (*Sitzungs. Ber. d. Würzburger Physik. Mediz. Ges.*, 1895) ont établi par étapes successives l'analogie complète du nouveau rayonnement avec le rayon-

nement électromagnétique lumineux, c'est-à-dire que les rayons X sont constitués d'ondes lumineuses de longueurs d'onde très courtes et, dans ces derniers temps, que les rayons γ sont des rayons X de longueurs d'onde particulièrement courtes. Barkla a montré que tout atome soumis à l'action d'un faisceau de rayons X devient un centre de diffusion de rayons X secondaires, l'énergie totale diffusée par un atome de poids atomique A étant sensiblement celle que diffuseraient $\frac{A}{2}$ électrons, sauf que le cobalt est intermédiaire entre le fer et le nickel dans la diffusion de rayons X ceci correspondant à une des anomalies dans le tableau de Mendéléief (Barkla, *Phil. Mag.*, 14, 408, 1907). Les groupes de rayons X secondaires se rangent eux-mêmes en séries dont Barkla a défini deux principales : la série K et la série L. La découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux (Friedrich, Knipping et Laue, *Ber. de l'Academie des Sci. Bav.*, 8 juin 1912) a montré que la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre des distances entre les atomes, c'est-à-dire, de l'ordre de 10^{-8} cm. De plus, la méthode due à W. H. Bragg et son fils qui ont utilisé les cristaux comme des réflecteurs, a permis de mesurer avec précision les longueurs d'onde des rayons X. En employant ces données numériques, Moseley (*Phil. Mag.*, t. 26, 1913) put confirmer la suggestion de Van den Broek (*Phys. Zeit.*, t. 14, 1913) que le rang de l'élément dans la classification périodique exprime le nombre d'unités de charge nucléaire ou nombre atomique. Moseley a établi pour chacune des séries K et L, que, chez les éléments de poids atomiques pas trop faibles la racine carrée du nombre de vibrations par unité de temps des raies qui se correspondent s'élève linéairement avec le nombre atomique. Les cas mêmes qui tendaient à détruire la confiance dans le tableau de Mendéléief ont été trouvés ne montrer aucune irrégularité quand on remplace les poids atomiques par les nombres atomiques : ainsi l'argon précède

le potassium, le cobalt précède le nickel et le tellure précède l'iode. De même, sauf pour deux éléments inconnus à ce temps, les nombres atomiques des terres rares augmentent dans un ordre régulier. On a aussi trouvé que les isotopes du même élément ont les mêmes nombres atomiques. La loi chimique des transformations radioactives est une conséquence immédiate de la loi de Moseley. Une particule α porte deux charges positives ; une particule β , une charge négative. Si donc l'atome d'une substance radioactive projette une particule α de son noyau, son numéro atomique diminue de deux unités et il recule de deux rangs dans la table périodique. S'il émet une particule β , il avance d'un rang, puisque son noyau a acquis une charge supplémentaire. Ainsi, c'est le nombre atomique, et non pas le poids atomique, qui caractérise un élément. Récemment Fournier (*C. R.*, t. 180, p. 284, 1925) au laboratoire de Mme Curie a trouvé que le coefficient massique d'absorption des rayons γ pénétrants du RaE par des éléments solides augmente linéairement avec le nombre atomique de l'élément absorbant.

Les rayons canaux ou positifs découverts par Goldstein (*Berl. Ber.*, 39, 691, 1886) ont été montrés susceptibles d'être déviés par le champ magnétique par Wien (*Verh. d. Phys. Gesell.*, 17, 1898). De plus, Sir J.-J. Thomson a montré que ces rayons sont des atomes ou des molécules qui portent normalement une charge d'électricité positive. Les rayons positifs sont produits dans la décharge à basse pression avec cathode perforée ; ils se propagent en sens inverse des rayons cathodiques. Comme ces rayons sont formés à différentes distances de la cathode, leurs vitesses sont variables mais le rapport de la charge à la masse est constant. Sir J.-J. Thomson a montré que, dans des champs électriques et magnétiques simultanés, les rayons positifs donnent lieu à des impressions en forme de parabole sur la plaque photographique, chaque parabole correspondant à une masse unique d'un atome ou d'une molécule. En appliquant sa méthode au

cas du néon, poids atomique = 20, 22, il a obtenu (*Proc. Roy. Soc. Jan.* 17, 1913) deux lignes correspondant aux masses 20 et 22, la dernière plus faible que la première. Il montra que la ligne 22 ne pouvait provenir d'une autre origine que de néon. Ce fut la première preuve de l'existence des isotopes chez les éléments non radioactifs. Pour confirmer l'existence des isotopes du néon, Aston (*Brit. Assoc. for the Adv. of Science*, 1913) soumit le néon à la diffusion fractionnée et obtint deux fractions extrêmes ayant des densités de 20,15 et 20,28. Ce fut la seconde séparation partielle des isotopes non-radioactifs. En améliorant la méthode de Thomson, Aston imagina en 1919 l'appareil auquel il donna le nom de Spectrographe des masses. Avec cet appareil il montra plus tard que certains éléments non radioactifs sont simples, tandis que beaucoup d'autres sont composés de deux ou plusieurs isotopes. Avec un appareil d'un principe un peu différent Dempster a pu confirmer quelques-uns des résultats d'Aston et obtenir des résultats nouveaux (*Science*, 10 déc. 1920 ; 15 avril 1921 ; *Proc. Nat. Ac. Sci.*, 7, 45, 1921).

Les Isotopes dans la Nature.

La loi chimique des transformations radioactives fait prévoir des différences de poids pour certains éléments isotopes dans la nature. Par exemple, si l'on admet pour l'urane le poids atomique 238,2 et pour l'hélium, 4,00, on aurait pour le poids atomique du membre final qui s'identifie avec le plomb : $238,2 - 8 \times 4,00 = 206,2$. Pour le membre final de la série du thorium, qui s'identifie aussi avec le plomb, on aurait le poids atomique $232,2 - 6 \times 4,00 = 208,2$; tandis que le poids atomique du plomb ordinaire est 207,2. Une confirmation éclatante fut donnée à ces prévisions par les déterminations de poids atomiques du plomb provenant de minéraux radioactifs, publiées indépendamment et à peu

pres simultanément en 1914 par Maurice Curie (*C. R.*, t. 158, 1914), Soddy et Hyman (*T. C., S.*, t. 105, 1914), Richards et Lemberg (*J. A. C., S.*, t. 36, 1914), Honigschmid et Horovitz (*Wien. Ber.*, t. 123, 1914) qui ont trouvé des poids atomiques variant entre 206,05 pour le plomb provenant de la pechblende cristallisée de Morogoro (Afrique) (Honigschmid et Horovitz, *l. c.*) et 207,90 pour le plomb provenant d'une thorite de Norvège (Honigschmid).

Une autre confirmation de la loi chimique des transformations radioactives a été donnée par la détermination du poids atomique du thorium contenant de l'ionium. Si l'on admet 225,95 pour le poids atomique du radium, celui de l'ionium, le parent du radium, serait $225,95 + 4,00 = 229,95$ ou, à peu près, 230,0. Honigschmid et Mlle Horovitz (*Wien. Ber.*, t. 125, 1916) ont trouvé 231,51 pour le poids atomique d'un mélange de thorium et d'ionium (environ 30 p. 100 d'ionium), tandis que, pour celui du thorium ordinaire, ils ont trouvé 232,12.

On a cherché une différence des poids atomiques chez les éléments non radioactifs d'origine différente ou même d'origine non terrestre, comme le cobalt des météorites. Dans aucun cas, on n'a observé une différence supérieure aux erreurs d'expériences réduites au minimum dans des méthodes de comparaison. Récemment, cependant, Mlle I. Curie (*C. R.*, t. 172, 1921) a trouvé, avec un chlorure de sodium provenant d'une région désertique de l'Afrique centrale, le poids atomique du chlore 35,60, un peu plus élevé que celui du chlore ordinaire (35,46). Comme cette différence est supérieure aux erreurs expérimentales sans qu'il ait paru possible de l'attribuer aux impuretés, Mme Curie (*L'Isotopie et les Eléments Isotopes*, pp. 125 et 199) pense qu'elle pourrait provenir d'une séparation partielle par diffusion réalisée dans la nature. C'est la première différence de poids atomique trouvée chez des éléments non radioactifs, mais, un peu plus tard, Musaffar (*J. A. C., S.*, 45, 1923) a trouvé un autre

cas, savoir l'antimoine, dont le poids atomique varie, suivant l'origine des minerais, entre 121,14 et 122,37.

La découverte récente de la désintégration artificielle de certains éléments par Rutherford (*Phil. Mag.*, juillet 1919), à l'aide d'un bombardement par particules α de grande vitesse montre la possibilité de formation d'isotopes actuellement inconnus d'éléments. Il est possible, cependant, que tous les isotopes stables d'un élément existent dans la nature, à cause de l'étendue universelle des éléments radioactifs. Il serait très intéressant, non seulement d'obtenir certains isotopes d'un élément en plus grande quantité, mais aussi de montrer la stabilité de ces isotopes.

Séparation des isotopes.

Le premier essai de séparer les isotopes d'un élément a été fait par Boltwood sur un mélange de thorium et d'ionium. Le résultat a été négatif. Chez les éléments radioactifs, on a fait beaucoup d'essais pour séparer les isotopes d'un élément, en utilisant la cristallisation fractionnée, la précipitation fractionnée, la dissolution fractionnée, l'entraînement fractionné, la sublimation fractionnée, l'électrolyse des sels dissous et fondus, la dialyse au travers de papier parchemin ou de vessie, la diffusion. On a fait ces essais principalement sur les isotopes de l'uranium, du thorium, du radium et du plomb. Dans aucun cas, on n'a obtenu un changement de proportion, à la précision expérimentale qu'on peut estimer, en général, d'environ 1 o/o pour une séparation simple mais qui s'accroît avec le nombre des opérations, conformément au principe des fractionnements (Mme Curie, *L'Isotopie*, etc., p. 67). Cependant, dès le commencement de l'étude de la radioactivité, on a obtenu les isotopes d'un type à l'état séparé ou bien un isotope dans l'état libre des autres ; ainsi, tandis que l'on ne pouvait pas séparer le radium et le mésothorium I, on a

obtenu le mésothorium I libre du radium en le laissant se former dans le thorium qu'il est très facile d'obtenir à l'état pur. De même, en laissant séjourner un mélange d'isotopes, on en obtient un, pratiquement libre des autres après un temps plus ou moins long, du fait que leurs vitesses de désintégration sont différentes. Ainsi, si l'on a un mélange des isotopes, radon, thoron et actinon; après une minute, tout l'actinon aura disparu tandis que, après une demi-heure, il ne reste que le radon.

Par gravitation. — Des calculs théoriques (Lindemann et Aston, *Phil. Mag.*, t. 37, 1919) montrent que la gravitation peut produire une séparation légère des isotopes du néon aux grandes altitudes.

Par centrifugation. — Cet effet est semblable à celui de la gravitation. Aucune expérience n'a été faite sur les gaz, probablement en raison des difficultés; mais, sur le plomb fondu, Joly et Poole (*Phil. Mag.*, t. 39, 1920) n'ont réalisé aucune séparation; de même pour le cas du mercure, Mulliken (*J. A. C. S.*, t. 44, 1922) a obtenu un résultat négatif.

Par diffusion thermique. — Bien que la théorie montre la possibilité de séparer des isotopes en raison de leurs masses différentes, on n'a pas encore de résultats expérimentaux relatifs à l'emploi de cette méthode.

Par la mobilité ou la diffusion des ions électrolytiques. — Lindemann (*Proc. Roy. Soc. Disc.*, t. 99, 1921) a suggéré que les ions électrolytiques d'éléments isotopes devraient avoir dans un champ électrique, une mobilité en relation avec la masse moléculaire. Cependant, la tentative de séparer les ions électrolytiques de l'UI et de l'UII par diffusion a eu un résultat négatif (Hevesy et Putnoky, *Phys. Zeitschr.*, t. 14, 1913). De même, Kendall et Cüttenden (*Proc. Nat. Ac. Sci.*, t. 9, 1923) n'ont trouvé aucune séparation des ions

du chlore par cette méthode. Cependant, Vanzetti (*Atti I Congr. nat. Chim. pur. Appl.*, 1923, 420) a trouvé une légère diminution du poids atomique du chlore par la diffusion d'une solution saturée de chlorure de sodium au travers d'une série de huit à dix membranes animales ou végétales, mais l'expérience demande confirmation.

Par diffusion ou effusion. — Aux températures constantes, mV^2 est constant, ou m est la masse moléculaire et V^2 est le carré moyen de la vitesse d'agitation thermique. Par conséquent, V varie en raison inverse de la racine carrée de la masse. Donc, pour un mélange d'isotopes, on prévoit une séparation partielle des molécules gazeuses isotopiques lors de leur diffusion (au travers d'une paroi poreuse) ou de l'effusion. Aston (*Brit. Assoc.*, 1913) a le premier appliqué cette méthode à la séparation des isotopes. Après plusieurs fractionnements il obtint deux fractions extrêmes ayant des densités égales à 20,15 et 20,28 prenant $O = 16$, $H = 1,008$. Pour rechercher si le rapport non entier des poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène peut s'expliquer par l'existence d'isotopes des poids 2 pour l'hydrogène ou 15 pour l'oxygène, Stein et Vollmer (*Ann. d. Phys.*, t. 59, 1919) ont soumis ces gaz à la diffusion, mais n'ont trouvé aucun changement de densité, en accord avec Aston qui n'a trouvé aucune complexité chez ces éléments. Cependant, Aston a confirmé que le poids atomique de l'hydrogène rapporté à celui de l'oxygène ($= 16$) présente une légère différence d'un nombre entier, étant égal à 1,008 en accord avec le poids atomique déterminé par les méthodes chimiques.

Harkins et ses collaborateurs ont fait, depuis 1915, des recherches importantes sur la séparation des isotopes du chlore par diffusion, les recherches ayant porté non sur le chlore même, mais sur le gaz chlorhydrique; le meilleur résultat obtenu a été une variation de poids atomique de 0,055 d'unité. Kohlweiler (*Zeit. f. Phys. Ch.*, t. 101, 1922)

a obtenu dans le cas de l'iode, deux fractions extrêmes ayant les poids atomiques 126,07 et 127,73, tandis que celui de l'iode normal est 126,93. Il conclut qu'il y a, au moins, deux isotopes de l'iode ; ceci n'est pas en accord avec le résultat de l'examen dans le spectrographe des masses d'après lequel l'iode serait simple. Il est possible que l'iode soit complexe en considérant son poids atomique élevé ; cependant, les différences trouvées par Kohlweiler semblent trop grandes, de sorte que son expérience demande confirmation.

Par distillation sous basse pression. — Le nombre de molécules d'un liquide qui quittent la surface pour pénétrer dans la phase gazeuse est proportionnel à leur concentration et à leur vitesse moyenne d'agitation thermique, celle-ci variant en raison inverse de la racine carrée de leur masse moléculaire. Par conséquent, on devrait donc obtenir une séparation partielle des isotopes par cette méthode si l'on suppose que les forces de cohésion qui s'opposent à la sortie sont les mêmes pour les isotopes. Cependant, la séparation est compensée par deux facteurs, savoir : 1^o l'accumulation de l'isotope le plus léger dans la phase gazeuse favorisant son retour à l'état liquide, et 2^o l'accumulation de l'isotope le plus lourd à la surface du liquide. Le premier de ces effets peut être évité en distillant dans une vide aussi élevé que possible et en empêchant ainsi le retour des molécules qui quittent la surface et le second peut être évité par une évaporation très lente qui permet le mélange du liquide par diffusion. La surface liquide joue ici exactement le même rôle que le diaphragme poreux dans le cas de la diffusion des gaz. L'expérience a vérifié cette conclusion. Ainsi, Bronsted et Hevesy (*Phil. Mag.*, 43, 31, 1922) ont obtenu, dans le cas du mercure, des fractions extrêmes ayant les densités 0,99974 et 1,00023 si l'on suppose que 1,00000 est la densité de mercure ordinaire. Ces mêmes auteurs (*Nature*, 14 juil-

let 1921) ont obtenu ensuite, par la même méthode, une séparation partielle des isotopes du chlore, en employant des solutions concentrées d'acide chlorhydrique.

Par distillation fractionnée ordinaire. — En 1913, Aston essaya de séparer les deux constituants du néon, mais, après un cycle de 3 000 opérations, aucune séparation n'a été obtenue. Sameshima, Aihara et Shirai (*J. Chem. Soc. Jap.*, t. 43, 1922) ont fait sans succès une autre tentative sur le gaz HCl par absorption dans le charbon à la température ordinaire, et dégagement fractionné à 100° ou 220°.

Par une méthode photochimique. — Merton et Hartley ont proposé une méthode photochimique, mais l'expérience a donné un résultat négatif.

Par les rayons positifs. — Pour séparer les isotopes d'un élément, Aston (*Les Isotopes*, p. 144) a suggéré une méthode ingénieuse qui consiste à utiliser la séparation produite par des champs électrique et magnétique dans son spectrographe des masses. Cette méthode offre quelque chance de séparer des isotopes complètement et de les obtenir à l'état pur. Cependant, les difficultés de la méthode sont très grandes, mais non pas insurmontables. Dans le cas de néon, pour un courant de 5 milliampères dans le tube à décharge, on pourrait obtenir un volume de 0,1 cm³ de Ne₂₀ et 0,01 cm³ de Ne₂₂ par jour.

CHAPITRE II

MÉTHODES UTILISÉES DANS CE TRAVAIL POUR LA DÉTERMINATION DU POIDS ATOMIQUE DE PLOMB

Méthode de Fajans et Lemberg

(*Z. Anorg. Chem.*, 95, 297, 1916).

Cette méthode consiste à mesurer la densité d'une solution saturée de nitrate de plomb. Comme on a montré que les solubilités moléculaires des isotopes sont les mêmes dans les limites d'erreur expérimentale, la solubilité exprimée en grammes par litre et, par conséquent, la densité d'une solution saturée des isotopes, est proportionnelle au poids atomique de l'isotope. Comme la densité d'une solution saturée varie de 1 0/00 pour une variation de température de 1° C., on doit garder la température constante à 0°01 C. près pour avoir une précision de 1/100 000.

Voici de quelle manière était disposée l'expérience :

Le thermostat était une cuve en verre contenant 16 litres d'eau. Le thermo-régulateur se composait de 8 tubes en verre, joints à la partie inférieure. A la partie supérieure de l'un des tubes, on a soudé un tube en U contenant 2 boules de 20 cm³ de volume et un tube capillaire. On a rempli le régulateur de toluène qui a un fort coefficient de dilatation et le tube en U partiellement avec du mercure. Dans le tube capillaire, on a placé un fil de fer relié à une extrémité de la bobine d'un électro-aimant. Dans la partie inférieure du tube en U, on a soudé un fil de platine relié à un pôle d'un accumulateur, l'autre pôle étant relié à l'autre extrémité de

la bobine de l'électro-aimant. On a chauffé le thermostat au moyen d'une lampe électrique alimentée par un circuit de 110 volts interrompu par l'électro-aimant.

On a réglé la température à $24^{\circ}45\text{ C.} \pm 0^{\circ}01\text{ C.}$ conformément au travail de Fajans et Lemberg. La température est restée toujours constante à $0^{\circ}01\text{ C.}$ près. L'eau du thermostat était agitée par un agitateur en verre que faisait tourner une turbine à eau. On a trouvé qu'il fallait agiter la solution de nitrate de plomb pendant quatre à cinq jours pour atteindre l'équilibre de saturation qui a été approché de deux côtés, c'est-à-dire en partant soit de solutions sursaturées, soit de solutions non saturées. On a employé les trois modes d'agitation suivants, pour la solution de nitrate de plomb.

1° On a essayé une agitation mécanique en faisant monter et descendre une baguette en verre ; le récipient étant fermé par un bouchon en caoutchouc traversé par un tube de verre au travers duquel passe l'agitateur en verre. Par le grattement continu des parties en verre, des particules de verre très fines s'introduisaient dans la solution et, par conséquent, on a rejeté ce mode d'agitation :

2° On a essayé une agitation par effet centrifuge, la solution de nitrate de plomb étant enfermée dans un tube scellé en rotation ;

3° On a employé un mode d'agitation déterminé par le mouvement ascendant et descendant du tube scellé contenant la solution de nitrate de plomb, autour d'un axe horizontal perpendiculaire au tube et passant par son centre.

Après quatre à cinq jours d'agitation on cassait la partie supérieure du tube en le touchant à un trait avec une baguette en verre chauffée au rouge. Ensuite on laissait reposer la solution pendant 3 heures pour laisser déposer les cristaux, puis on l'aspirait dans un pycnomètre en verre. Alors, on a réglé le volume de la solution exactement au trait du pycnomètre. Après un repos d'une demi-heure, on la pesait sur une balance Curie sensible à 0 mg. 1.

La densité moyenne trouvée avec emploi des deux dernières méthodes d'agitation a été de 1,4440 à la température de 24°45 C., mais l'erreur maximum trouvée pour la densité a été 0,0003. Selon Fajans et Lemberg (*Z. Anorg. Chem.*, 95, 297, 1916) une solution saturée de nitrate de plomb ordinaire de poids atomique de 207,15 a une densité de 1,44450, tandis que celle de plomb de poids atomique de 206,59 a une densité de 1,44359, c'est-à-dire une différence de 0,00091 dont la densité correspond à une différence de 0,56 dans le poids atomique du plomb; donc, ma différence de 0,0003 correspond à une différence de :

$$\frac{0,00030}{0,00091} \times 0,56 = 0,18$$

dans le poids atomique du plomb. Comme cette erreur est trop grande pour permettre de découvrir une petite différence dans le poids atomique du plomb, cette méthode a été abandonnée. Comme j'ai fait cristalliser cinq fois le nitrate de plomb pur, je crois que l'erreur n'était pas due aux impuretés. Pour la densité d'une solution saturée de nitrate de plomb ordinaire, Fajans et Lemberg ont obtenu des résultats variant de 1,44355 à 1,44474; ils croient que les nombres faibles sont dus à la présence de l'acide nitrique libre qui n'est enlevé complètement qu'après plusieurs cristallisations; cependant, ils ont obtenu aussi des densités beaucoup plus élevées que leur densité moyenne, la différence étant, à peu près, 100 fois plus grande que l'erreur de pesée. Il me semble que les variations de la densité d'une solution saturée de nitrate de plomb sont dus à des facteurs inconnus et autres que la présence de l'acide nitrique libre.

2° La méthode de Richards.

Cette méthode consiste simplement à peser le chlorure d'argent correspondant à un poids connu de chlorure de plomb.

On a fait fondre, dans un courant de gaz chlorhydrique sec, environ 4 g. de chlorure de plomb contenu dans une nacelle de platine tarée placée dans un tube de quartz. Après avoir déplacé le gaz chlorhydrique par l'azote, on laisse refroidir l'appareil. Quand le refroidissement est terminé, on transporte rapidement la nacelle dans un dessiccateur que l'on laisse séjourner pendant une demi-heure dans la salle des balances, puis on la pèse.

On prépare le gaz chlorhydrique en laissant tomber, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Le gaz libéré est séché en passant au travers de deux barboteurs contenant de l'acide sulfurique concentré et finalement au travers d'un tube en U contenant de la pierre ponce saturée avec de l'acide sulfurique concentré. Pour s'assurer que le gaz ainsi obtenu était complètement sec, on a fait quelques expériences en préparant le gaz chlorhydrique avec le chlorure de sodium solide sec au lieu d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Il n'en est résulté aucune différence dans les résultats.

On purifie l'azote de la manière suivante : on fait passer un courant d'azote commercial au travers de l'acide sulfurique concentré, puis sur l'hydroxyde de sodium fondu, puis encore une fois au travers de l'acide sulfurique concentré, ensuite au-dessus du cuivre chauffé au rouge, et finalement au travers de l'acide sulfurique concentré.

La nacelle contenant le chlorure de plomb est placée dans un vase à précipité contenant un litre d'eau et deux gouttes d'acide nitrique. Après la dissolution du chlorure de plomb on enlève la nacelle et on la lave bien. Après le séchage, on la pèse encore. On dissout une quantité de nitrate d'argent correspondant exactement à la quantité de chlorure de plomb employée et après avoir filtré la solution au travers d'un creuset de Gooch, on la dilue à 800 cm³ et la verse, goutte à goutte, dans la solution de chlorure de plomb en agitant

constamment. On protège le chlorure d'argent contre la lumière en enveloppant le vase à précipité avec du papier gris et en laissant le tout dans l'obscurité. Le lendemain, on ajoute un excès (0 g. 2) d'azotate d'argent dissous dans un peu d'eau. Après deux jours encore de séjour dans l'obscurité, la solution est décantée et filtrée à travers un creuset de Gooch taré. La solution ne peut contenir plus d'un centième de milligramme de chlorure d'argent dissous par litre à la température ordinaire. On transfère tout le précipité dans le creuset. On le lave quarante fois avec 15 cm³ d'une solution contenant 17 mg. de nitrate d'argent par litre, soit 10⁻⁴ normale (dans laquelle la solubilité du chlorure d'argent est inférieure à 0 mg. 1 par litre à la température ordinaire). On garde ce filtrat, marqué filtrat 1 pour le dosage du chlorure d'argent qui y est contenu. Puis on lave le précipité vingt fois avec 10 cm³ d'eau (ce qui fait 200 cm³, marqué filtrat 2). Après avoir séché le creuset et son contenu dans une étuve à 120° C., on le pèse de nouveau. On répète le séchage jusqu'au poids constant.

On doit apporter des corrections au poids de chlorure d'argent trouvé parce que ce chlorure contient toujours une petite quantité d'eau. Pour cela, on en fait fondre environ 2 g. contenus dans une nacelle de platine tarée placée dans un tube de quartz au travers duquel on passe un courant de gaz chlorhydrique sec, de la même manière que pour la fusion du chlorure de plomb, en pesant la nacelle et son contenu avant et après la fusion.

Pour la détermination du chlorure d'argent dissous dans les filtrats 1 et 2, on compare le trouble produit en ajoutant un excès de nitrate d'argent (1 cm³ d'une solution, 0,01 normale) à 100 cm³ du filtrat avec celui produit dans les mêmes conditions par des quantités connues de chlorure de plomb dans 100 cm³ de solution. Le trouble produit par le filtrat 1 est généralement insignifiant et comparable au plus à celui qui est produit par 0 mg. 01 de chlorure de plomb dans les

mêmes conditions. Par conséquent, on a, dans tout le filtrat 1 :

$$0,01 \times 2 \times \frac{143,34}{278,16} \times \frac{600}{100} = 0 \text{ mg. } 06 \text{ d'AgCl.}$$

Cependant, pour le filtrat 2, le trouble est plus important, comparable à celui qui est produit par 0,04 à 0,08 mg. de chlorure de plomb dans 100 cm³ de solution. Par conséquent, on a pour tout le filtrat 2, au plus :

$$0,08 \times 2 \times \frac{143,34}{278,16} \times \frac{200}{100} = 0 \text{ mg. } 16 \text{ d'AgCl.}$$

Pour tous les filtrats, on a au plus 0 mg. 2 de chlorure d'argent, ce qui est dans les limites d'erreur expérimentale. Par conséquent, on a négligé cette erreur.

On peut se demander si le lavage employé est suffisant pour enlever tout le nitrate de plomb ou d'argent occlus. Pour l'essayer dans un cas, après le séchage du creuset de Gooch et son contenu, on l'a lavé avec un litre d'eau. La perte de poids a été 0 mg. 5, tandis qu'on a trouvé 0 mg. 4 de chlorure d'argent dissous dans le filtrat. Comme ces chiffres sont identiques à la précision expérimentale, on peut conclure que le lavage employé est suffisant. On a trouvé aussi que le lavage avec de l'eau après le lavage avec la solution étendue d'azotate d'argent n'est pas nécessaire bien que l'on l'ait employé dans tous les cas ; ainsi, après le séchage du creuset et de son contenu, on l'a lavé avec 200 cm³ d'eau ; la perte de poids du creuset et de son contenu a été 0 mg. 2 tandis que l'on a trouvé 0 mg. 1 de chlorure d'argent dissous dans cette eau.

Aussi, on peut se demander si la perte de poids observée, quand on fait fondre le chlorure d'argent, est due seulement au départ d'eau et non pas due en partie à la volatilisation de chlorure d'argent. Si cette dernière supposition était vraie, un chauffage prolongé à la température de fusion donnerait une perte dépendant du temps de chauffage. On n'a trouvé

aucune différence à ± 0 mg. 1 en le chauffant pendant une minute ou pendant quinze minutes.

Une autre erreur peut intervenir pendant le transport de la nacelle du tube en quartz au dessiccateur, par l'action de l'air humide sur le chlorure de plomb. Il peut y avoir deux actions : premièrement une absorption d'eau et secondement une perte de chlore comme le représente l'équation suivante :



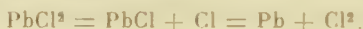
Cependant, en laissant la nacelle contenant le chlorure de plomb fondu une demi-heure ou trois heures dans l'air du laboratoire, l'augmentation du poids n'a été que 0,1 et 0 mg. 2 ; donc, pour un transport de la nacelle du tube en quartz au dessiccateur demandant quelques secondes et pour une pesée sur une balance Curie demandant au plus une minute, on peut conclure qu'il n'y a pas de changement de poids. De même, dans le cas du chlorure d'argent le changement de poids après trois heures dans l'air du laboratoire a été 0 mg. 0 dans un cas et + 0 mg. 1 dans un autre cas, ce qui est de nouveau insignifiant.

Pour le poids atomique du plomb ordinaire, j'ai obtenu 207,15 (voir chapitres III et IV) comme moyenne ; ce nombre est plus faible que celui 207,20 donné par la Commission Internationale des Poids atomiques, en 1923 et que celui 207,23 obtenu comme valeur la plus récente par Honigsmid et Steinheil (*Ber.*, t. 56 B, 1923). D'abord, j'ai pensé que mes résultats sont un peu faibles par suite de l'entraînement par le chlorure d'argent, d'une petite quantité de nitrate de plomb ou d'argent, car j'ai employé des solutions contenant environ 4 g. de chlorure de plomb dans un litre d'eau et 5 g. de nitrate d'argent dans 800 cm³ d'eau. Selon le professeur Richards, il vaudrait mieux employer des solutions plus diluées. Plus tard, j'ai employé des solutions de concentrations deux fois plus petites que celles données plus haut, mais j'ai obtenu presque le même poids atomique,

savoir 207,145. Donc, la cause de la différence systématique entre mes chiffres et ceux qui sont admis reste inconnue. Cependant, les professeurs Richards et Baxter et leurs collaborateurs ont obtenu pour le poids atomique du plomb ordinaire, des chiffres plus bas que celui donné par la Commission Internationale des Poids atomiques, 1923 : par exemple, Baxter et Wilson (*J. A. C., S.*, 30, 187, 1908) ont obtenu des chiffres variant de 207,036 à 207,161, la moyenne étant 207,09.

Il me semble que les variations obtenues pour le poids atomique du plomb sont dues à l'une des causes suivantes :

1° La dissociation partielle du chlorure de plomb comme la représentent les équations suivantes :



2° L'absorption par le chlorure de plomb ou la nacelle de platine de petites quantités du gaz chlorhydrique qui n'est pas chassé complètement par le courant d'azote.

3° L'absorption, par le chlorure d'argent, de petites quantités de sels de plomb ou d'argent.

4° La non-conversion de la petite quantité de l'oxyde de plomb (formé toujours dans la dessiccation par chauffage ou le chauffage dans l'air du chlorure de plomb), par l'action du gaz chlorhydrique dans l'état de chlorure de plomb. Elle serait due au fait que l'oxyde de plomb est plus dense que le chlorure de plomb et reste au fond ; par conséquent, l'oxyde de plomb serait protégé contre l'action du gaz chlorhydrique.

Les causes 1° et 4° doivent produire des résultats trop élevés, tandis que les autres doivent produire des résultats trop bas. La concordance entre les poids atomiques du plomb obtenus (par Baxter, Richards et Honigschmid) en comparant le poids du chlorure de plomb soit au poids d'argent, soit à celui de chlorure d'argent semble exclure la cause 3°. Le fait que le chlorure de plomb et l'acide chlorhydrique forment des sels complexes tels que H^2PbCl^4 est à

l'appui de l'explication 2°. Elle est aussi rendue vraisemblable par le fait qu'une solution de chlorure de plomb formée comme il a été décrit plus haut est acide, mais on peut expliquer ce fait par l'hydrolyse du chlorure de plomb, parce que la solution de chlorure de plomb laisse un résidu insoluble, probablement du sel basique de plomb.

Quelle que soit l'opinion définitive sur ces petites divergences, celles-ci n'ont pas d'importance pour des expériences comparatives, pourvu que l'on conserve les conditions expérimentales aussi proches que possible.

Il était évidemment nécessaire de purifier tous les produits chimiques employés dans ces expériences.

L'eau. — L'eau distillée a été additionnée d'un petit cristal de permanganate de potassium et un peu d'hydrate de baryum et a été redistillée, les premier et dernier dixièmes étant rejetés.

L'acide chlorhydrique. — On a dilué l'acide pur du commerce à 20 o/o et l'a distillé, en rejetant le premier et dernier sixièmes.

L'acide nitrique. — On a distillé l'acide pur du commerce en rejetant le premier et dernier sixièmes; 1 cm³ de cet acide, dilué à un litre n'a donné aucun trouble quand on a ajouté quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent, normale; par conséquent, cet acide est exempt d'acide chlorhydrique.

L'azotate d'argent. — On a fait cristalliser une fois l'azotate d'argent pur du commerce.

Le chlorure de plomb. — On a dissous le chlorure de plomb utilisé dans les différentes parties de ce travail dans de l'eau pour former une solution presque saturée à la température d'ébullition. On a filtré la solution obtenue au

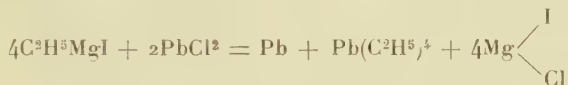
travers d'un creuset de Gooch et on a précipité le chlorure de plomb par l'acide chlorhydrique. On répète ce processus trois fois, c'est-à-dire on fait quatre cristallisations du chlorure de plomb. Baxter et Wilson (*loc. cit.*), aussi bien que d'autres, ont filtré leurs solutions de chlorure de plomb au travers du papier-filtre et après la fusion et la dissolution du chlorure de plomb, ils ont trouvé de petites quantités d'une substance noire combustible qui est, très probablement, du charbon. En utilisant toujours des filtres d'amiante pendant les purifications, on obtient du chlorure de plomb, exempt de cette substance noire.

On a fait toutes les pesées sur une balance Curie sensible à 0 mg. 1. On a étalonné les poids utilisés par la méthode de Kohlrausch. Comme les densités du chlorure de plomb, du chlorure d'argent, du laiton (la substance des poids) et de l'air, sont respectivement : 5,8 ; 5,6 ; 8,3 et 0,0012 à la température et pression ordinaire ; on ajoute 0 mg. 062 et 0 mg. 071 à chaque gramme de chlorure de plomb et de chlorure d'argent respectivement pour corriger les pesées de la poussée d'air et les ramener au vide.

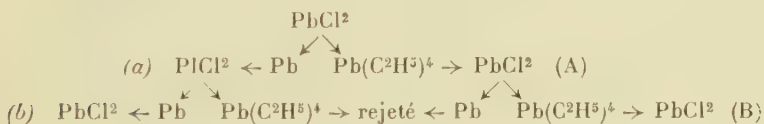
CHAPITRE III

RÉACTION ENTRE LE RÉACTIF DE GRIGNARD ET LE CHLORURE DE PLOMB

Récemment Dillon, Clarke et Hinchy (*The Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society*, t. 17, 1922, pp. 53-57) ont pensé avoir obtenu une séparation partielle des isotopes du plomb radioactif par la réaction de Grignard sur le chlorure de plomb comme le représente l'équation suivante :



On peut faire un résumé de ce travail par le schéma suivant :



Les auteurs ont trouvé 207,3 dans un cas et 207,4 dans un autre cas pour le poids atomique du plomb de la fraction B si l'on suppose que 207,1 est le poids atomique du plomb de la fraction (b). Ils ont utilisé la méthode de Soddy et Hyman (*J. C. S.*, 105, 1402, 1914) pour la détermination relative du poids atomique du plomb.

Cette méthode consiste à comparer les poids ou les volumes d'une même solution de nitrate d'argent nécessaire pour précipiter exactement l'ion chlore de 1 g. de chlorure de plomb de poids atomique inconnu et de 1 g. de chlorure

de plomb de poids atomique connu ou assumé. On admet que la compensation est réalisée lorsqu'une addition de solution de nitrate d'argent ne produit aucun trouble. Soddy et Hyman ont déclaré que l'incertitude ne dépasse pas une seule goutte sur 200 cm³, ce qui correspond à une erreur de 1 p. 4000, ou une différence de 0,06 dans le poids atomique du plomb (207,2). Mais une analyse de leur méthode montre que l'erreur est beaucoup plus grande qu'ils ne l'admettent. Premièrement, presque à la fin de la réaction ils ont ajouté, non pas une goutte, mais cinq gouttes de la solution de nitrate d'argent en même temps, par conséquent l'erreur est, au moins, cinq fois plus grande, c'est-à-dire correspond à une différence de $0,06 \times 5 = 0,30$ dans le poids atomique du plomb. Deuxièmement, pour le poids atomique du plomb provenant d'une thorite de Ceylan, ils ont obtenu 208,4 et 208,5 tandis que pour le même plomb, Honigschmid dont l'autorité est connue en matière de poids atomiques, a obtenu, plus tard, $207,77 \pm 0,14$. Par conséquent, la méthode de Soddy et Hyman peut donner une erreur de 0,6 à 0,7 sur le poids atomique du plomb. Pour ces raisons, il nous semble que cette méthode n'est pas assez précise, ce qui met en doute les résultats de Dillon, Clarke et Hinchy. Sur la demande de Mme Curie, j'ai entrepris une vérification de leur travail dont le résultat, s'il était exact, serait très important au point de vue théorique.

Préparation du réactif de Grignard. — Sur un mélange de 500 cm³ d'éther et de 16 g. de ruban de magnésium, on laisse tomber, goutte à goutte, 104 g. d'iodure d'éthyle dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant ; après quelques minutes, l'ébullition de l'éther commence, on verse l'iodure d'éthyle à une vitesse telle que l'éther bout doucement. Pendant les premières minutes de l'ébullition de l'éther, l'air est chassé à travers une fermeture au mercure, mais après quelques minutes, l'éther se condense facilement. Après la fin de

l'ébullition de l'éther, on chauffe le tout sur un bain-marie pendant trois heures. L'éther utilisé a été d'abord agité trois fois avec un dixième de son volume d'eau pour enlever l'alcool et après la séparation de l'eau, on l'a séché au moyen de chlorure de calcium anhydre et de sodium métallique. Avant l'usage on le distille sur du sodium. On sèche l'iodure d'éthyle au moyen de chlorure de calcium et le distille immédiatement avant l'usage.

Alors, on ajoute graduellement 52 g. de chlorure de plomb sec au réactif de Grignard et après la réaction violente, on chauffe le tout pendant quatre heures sous un réfrigérant ascendant, l'air et l'humidité étant exclus au moyen d'une fermeture au mercure. Après l'addition de 200 cm³ d'eau, on sépare la solution étherée et l'on extrait le résidu plusieurs fois avec 100 cm³ d'éther. On extrait les solutions étherées combinées avec un peu de soude normale pour enlever des iodures. Après l'évaporation de l'éther, on verse goutte à goutte, le résidu liquide de plomb tétra-éthyle dans un excès d'acide nitrique dilué bouillant. Après évaporation presque à la siccité pour chasser l'excès d'acide nitrique, on dilue la solution et on précipite le plomb sous forme de chlorure (échantillon A).

Après la séparation de la solution étherée, on extrait plusieurs fois le résidu consistant de plomb, chlorure et iodure basique de magnésium et d'eau, au moyen d'une solution saturée de carbonate de sodium, jusqu'à l'enlèvement complet des sels halogènes. Ensuite, on le dissout dans l'acide azotique dilué. Après évaporation presque à siccité pour chasser l'excès d'acide nitrique, on dilue la solution et on précipite le plomb sous forme de chlorure (échantillon a).

On répète le processus avec ces deux échantillons secs (A) et (a), en conservant les fractions extrêmes (B) et (b), sauf que l'on précipite le plomb sous forme de sulfate. Après filtration, on dissout le sulfate de plomb dans l'acétate d'ammonium, on filtre et on précipite le plomb sous forme de

sulfure, que l'on dissout dans l'acide nitrique dilué bouillant. La plus grande partie du plomb passe en solution, mais une partie sous forme de sulfate formée par l'oxydation de sulfure de plomb par l'acide azotique, reste avec le soufre ; après filtration, on extrait le mélange de soufre et de sulfate de plomb au moyen d'une solution d'acétate d'ammonium pour dissoudre le sulfate de plomb, on filtre pour séparer du soufre et on précipite le plomb sous forme de sulfure, on filtre de nouveau, on dissout le sulfure de plomb dans l'acide azotique dilué bouillant et on l'ajoute, après filtration, à la solution principale de plomb. On évapore cette solution presque à siccité pour chasser l'excès d'acide nitrique, on la dilue et on précipite le plomb sous forme de chlorure que l'on purifie comme il a été décrit dans le chapitre précédent [échantillons (B) et (b)]. Cependant, il est nécessaire, à cause de la petite quantité des échantillons, de recouvrer le plomb restant dissous dans la solution après précipitation par l'acide chlorhydrique. On l'accomplit le plus facilement en précipitant le plomb sous forme de sulfate et le transformant en chlorure comme il a été décrit plus haut ; finalement cette petite quantité de chlorure est aussi purifiée quatre fois.

Clarke, Dillon et Hinchy (*l. c.*) ont distillé le plomb tétra-éthyle dans le vide ; il est resté un petit résidu qu'ils ont dit, sans preuve, être l'iodure de plomb. Cependant, quand on extrait la solution éthérée de plomb tétra-éthyle qui est colorée légèrement en jaune, avec de la soude, la solution éthérée devient incolore et en même temps il se forme un résidu presque blanc dans la solution de soude. Après l'acidification de la solution de soude au moyen de l'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré ne produit aucun précipité, donc il y a absence de plomb. Aussi, lorsqu'on dissout le plomb tétra-éthyle, sans extraction avec de la soude dans l'acide nitrique dilué bouillant, il se produit un peu de vapeur violette d'iode. Donc, on peut conclure que ce résidu après l'évaporation du plomb tétra-éthyle est probable-

ment l'iodure de magnésium et non pas l'iodure de plomb comme le dit Clarke, Dillon et Hinchy. Par conséquent on peut éviter la distillation du plomb tétra-éthyle dans le vide en extrayant sa solution étherée au moyen de la soude.

J'ai fait deux séries d'expériences :

Première série : avec du plomb ordinaire.

Seconde série : avec un mélange en quantités égales de plomb ordinaire et de plomb radioactif (P. A. = 206,55).

Série	Échantillon	Poids de PbCl ₂ en g. corrigé au vide	Poids de AgCl en g. corrigé au vide	Rapport : Poids de PbCl ₂ Poids de AgCl	Poids atomique du plomb en admettant Cl = 35,46 ; Ag = 107,88
1	B	3,5151 4,0433	3,6238 4,1686	0,97000 0,96992	207,16 207,14 } 207,15
	b	4,0573 4,2529	4,1830 4,3845	0,96995 0,97000	207,15 207,16 } 207,155
2	B	4,0596 4,0116	4,1898 4,1399	0,96895 0,96902	206,86 206,88 } 206,87
	b	4,0538 4,0302	4,1831 4,1594	0,96908 0,96895	206,90 206,86 } 206,88

Comme les poids atomiques du plomb des échantillons (B) et (b) sont les mêmes à la précision expérimentale, on peut conclure que la réaction entre le chlorure de plomb et le réactif de Grignard ne donne aucune séparation des isotopes du plomb. Il semble très probable que l'on peut attribuer les différences obtenues par Clarke, Dillon et Hinchy aux erreurs commises en déterminant le poids atomique du plomb, la méthode de Soddy et Hyman, n'étant pas assez précise.

Hofman et Wolf (*Ber.*, 40, 2425, 1907) ont pensé avoir

obtenu une séparation radioactive dans le cas du plomb radioactif par la réaction entre le chlorure de plomb et le réactif de Grignard. Mais Staehling (*G. R.*, t. 157, 1913) n'a pas pu confirmer leurs résultats. Cependant le Prof. Nolan de l'University College, Dublin a examiné les deux fractions extrêmes (*b*) et (B) de Dillon, Clarke et Hinchy et a trouvé que l'échantillon (*b*) était plus radioactif que l'échantillon B ou l'échantillon primitif bien que la radioactivité ait été faible dans tous les cas. Toutefois, la durée entre le temps de la préparation des échantillons et la détermination de la puissance radioactive, n'a pas été indiquée de sorte qu'il nous a semblé que les différences obtenues peuvent être causées par le fait que les produits examinés n'étaient pas en équilibre radioactif. Par exemple, si l'on précipite le chlorure de plomb en ajoutant l'acide chlorhydrique à une solution saturée de chlorure de plomb radioactif, le RaE reste en solution, le chlorure de plomb obtenu est d'abord presque inactif et il faut attendre jusqu'à ce que l'équilibre entre le RaE et RaD soit atteint, c'est-à-dire, jusqu'à ce que la vitesse de formation de RaE soit égale à celle de sa désintégration.

Si t = temps.

D_0 = concentration initiale de RaD.

D = concentration de RaD au temps t .

E = concentration de RaE au temps t .

a et b = les constantes radioactives de RaD et DaE respectivement.

$$D = D_0 e^{-at}$$

$$\frac{dD}{dt} = -aD \text{ et } \frac{dE}{dt} = aD - bE.$$

Comme la substance RaD se détruit très lentement (la période du RaD étant 16,5 années suivant le tableau international des éléments radioactifs et leurs constants, 1923),

D reste sensiblement constant. Si l'on admet de plus $E = 0$ pour $t = 0$, on trouve :

$$E = E_{\infty} (1 - e^{-bt})$$

où :

$$E_{\infty} = \frac{aD}{h}.$$

Pour avoir l'équilibre à une précision d'un pour mille, c'est-à-dire, pour avoir $E = 99,9$ pour 100 de E_{∞} , on a la condition :

$$0,999 = 1 - e^{-bt}$$

$$\therefore e^{bt} = 1,000$$

$$\therefore bt \log_{10} e = \log_{10} 1,000 = 3$$

$$\therefore t = \frac{3}{\log_{10} e} \frac{1}{b} = \frac{2}{0,4343} \times 7,2 = 50 \text{ jours.}$$

Pour RaE, $\frac{1}{b} = 7,2$ jours.

J'ai comparé le rayonnement des échantillons (b) et (B) obtenus dans mon travail de la manière suivante. On a fait les mesures deux mois après la préparation des échantillons. On étend uniformément 5 g. de chaque échantillon sur un disque de laiton de diamètre de 6 cm. On place un des disques environ 5 cm. au-dessous de la chambre d'un électromètre Szilard et on mesure en secondes le temps que l'aiguille demande pour se déplacer d'une grande division vue dans le microscope de l'électroscope. On prend 10 lectures et on en fait la moyenne. Aussi, on mesure le mouvement propre avant et après les mesures et on en fait la moyenne. On place ensuite l'autre disque exactement dans la même position que le premier et on répète les mesures.

	Echan- tillon B	Echan- tillon b
	115,8	108,0
	117,2	118,6
	115,5	117,5
	115,2	116,4
	111,7	107,6
	112,7	115,0
	112,0	109,3
	109,5	116,6
	112,2	115,5
	114,5	115,7
Moyenne = T	= 113,6	114,0
$\frac{1}{T}$	= 0,00880	0,00877
Mouvement propre avant	520	490
Mouvement propre après	490	510
Moyenne = t	= 505	500
$\frac{1}{t}$	= 0,00198	0,00200
$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{t}\right)$	= 0,00682	0,00677

Comme ces deux nombres sont les mêmes à la précision expérimentale, savoir, 1 0/0, on peut conclure que l'on n'obtient aucune séparation des isotopes radioactifs du plomb par cette réaction chimique.

CHAPITRE IV

LA CRISTALLISATION FRACTIONNÉE DU PLOMB

Récemment R.-H. Atkinson (*Nature*, 112, 2821, 1923) a observé que, soumis à une cristallisation fractionnée, le plomb qui se solidifie lentement n'est pas homogène en densité ; la portion qui se solidifie d'abord est la plus dense. En partant de 300 g. de plomb, il a obtenu deux fractions finales, chacune pesant environ 60 g. Pour la densité absolue à 20°49 C, il a trouvé 11,358 et 11,327, respectivement. Les deux fractions ont eu le même point de fusion. L'auteur (*Nature*, 113, 495, 1924) s'exprime ainsi : « Tandis que la réalité des différences correspondantes dans le poids atomique n'est pas encore hors de doute, les résultats des deux fractions tombent sur la courbe de volume atomique périodique ».

L'auteur ne dit rien concernant la pureté de son plomb, la manière dont il a fait la cristallisation, soit dans l'air, soit dans le vide, ou la méthode qu'il a employée pour la détermination du poids atomique du plomb. De plus, parmi les 11 résultats obtenus, il en est un qui n'est pas en accord avec l'idée de la non-homogénéité des deux fractions.

On peut expliquer la différence de densité observée de trois manières différentes :

1° Le plomb n'a pas été pur ; la différence de densité est due aux concentrations différentes des impuretés dans les deux fractions. Cependant la même valeur du point de fusion semble exclure cette explication car, des concentrations différentes d'impuretés dans les liquides produisent

généralement des points de solidification ou de fusion différents. Mais, Atkinson n'explique pas à quelle précision il a déterminé le point de fusion de ses plombs, et peut-être la différence a-t-elle échappé à son observation ;

2° Le plomb a été pur ; la différence de densité est due à une différence d'état allotropique du plomb, mais les différentes fractions n'ont pas été en équilibre vrai (voir Smits, *La Théorie d'Allotropie*, Paris, 1923). Les travaux du prof. Baker de l'Université de London ont montré l'importance du degré de séchage, circonstance négligée généralement, sur les points de fusion et d'ébullition (voir *J. C., S.*, 1922). Prof. Smits aussi bien que prof. Gilbert Lewis, pour expliquer les résultats de Baker a imaginé que le passage des molécules de l'état solide à l'état liquide ou de l'état liquide à l'état gazeux demande un certain temps, mais ordinairement ce changement est catalysé par la petite quantité d'eau toujours présente ;

3° Le plomb a été pur ; la différence des densités était due aux proportions différentes des isotopes du plomb, c'est-à-dire, qu'une séparation partielle des isotopes se produit dans la cristallisation fractionnée du plomb. Par conséquent, le poids atomique du plomb des deux fractions sera différent.

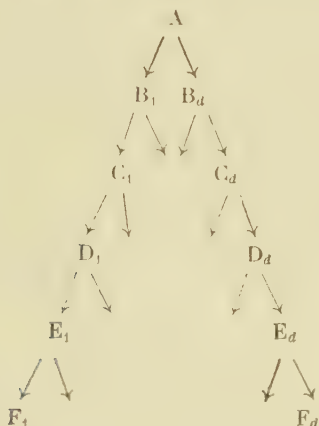
La différence de densité de 0,031 observée par Atkinson correspond à la différence

$$\frac{0,031}{11,34} \times 207,20 = 0,566$$

sur le poids atomique du plomb. Si 207,20 est le poids atomique moyen du plomb, les poids atomiques du plomb des deux fractions sont 206,917 et 207,483.

Atkinson n'a pas dit combien il a fait de cristallisations, mais, comme il est parti de 300 g. et qu'il a obtenu des fractions extrêmes de 60 g., on peut conclure que ses fractions correspondent aux fractions D_1 et D_d du schéma suivant au plus.

Pour contrôler la troisième explication donnée ci-dessus (et qui est la seule intéressante pour mon travail), j'ai répété le travail d'Atkinson. Je suis parti de 1100 g. de plomb et j'ai continué le fractionnement comme le représente le schéma suivant :



Les petits symboles 1 et *d* désignent les fractions qui sont la première et la dernière à cristalliser.

On a fait fondre, dans un petit four, le plomb contenu dans un creuset de porcelaine. Dans l'intérieur du four on a brûlé un mélange de gaz de combustion et d'air dans une proportion telle qu'il y a eu un excès de gaz de combustion (qui s'est brûlé hors du four) pour empêcher l'oxydation du plomb. Quand tout le plomb est fondu, on a éteint le gaz et on a laissé refroidir le four. Pour empêcher l'oxydation du plomb on pouvait passer, après quelques minutes, un courant lent du gaz sans qu'il s'allumât. Lorsqu'environ la moitié du plomb s'est cristallisée, on a enlevé vite le creuset hors du four et on a versé la partie liquide du plomb dans un autre creuset préalablement chauffé. Dans cette dernière opération, une très petite partie du plomb s'est oxydée, ce qui est sans importance. On a maintenu les fractions entre les limites 40 à 60 o/o de la fraction précé-

dente, lorsque les fractions ont excédé ces limites, on a fondu ensemble les deux fractions et on a répété la cristallisation. On a obtenu 30 et 35 g. pour les deux fractions finales F_1 et F_d , respectivement. La cristallisation de l'échantillon primitif A a demandé environ une heure tandis que les fractions E_1 et E_d ont cristallisé dans environ 10 minutes.

On a préparé le plomb de la manière suivante :

1° On a fait fondre deux parties de chlorure de plomb pur du commerce avec une partie de carbonate de soude et une partie de cyanure de potassium. On a obtenu 700 g. de plomb de cette manière.

2° On a fait fondre deux parties de chlorure de plomb avec une partie de carbonate de soude et 0.2 partie de charbon pur de commerce. On a obtenu 400 g. de plomb de cette manière.

On a mélangé ces deux plombs, faisant 1100 g. en tout.

On a dissous les deux fractions finales obtenues dans l'acide nitrique, et on a précipité le plomb sous forme de sulfate que l'on a transformé successivement en sulfure, nitrate et chlorure comme il a été décrit dans le chapitre précédent. On les a purifié comme il a été décrit dans le chapitre II. Alors, on a déterminé le poids atomique du plomb des deux fractions suivant la méthode décrite dans le chapitre II.

Résultats.

Fraction	Poids de $PbCl_2$ en g. corrigé au vide	Poids de $AgCl$ en g. corrigé au vide	Rapport : Poids de $PbCl_2$ Poids de $AgCl$	Poids atomique du plomb en admettant $Cl = 35,46$; $Ag = 107,88$
F_1	4,0509 4,0496	4,1760 4,1753	0,97004 0,96989	207,17 } 207,13 } 207,15
F_d	4,0443 4,1604	4,1698 4,2892	0,96990 0,96997	207,13 } 207,15 } 207,14

Comme les poids atomiques du plomb des deux fractions F_1 et F_d sont les mêmes à la précision expérimentale, on peut conclure que la cristallisation fractionnée ne donne aucune séparation des isotopes du plomb après cinq cristallisations. Par conséquent, on ne peut pas attribuer à une séparation des isotopes du plomb la différence de densité des deux fractions obtenues par la cristallisation du plomb, observée par Atkinson.

CHAPITRE V

POIDS ATOMIQUE DU PLOMB RADIOACTIF PROVENANT D'UNE PECHBLENDE DU CONGO BELGE

Echantillon a : contient peut-être un peu de plomb ordinaire.

Echantillon b : est exempt de plomb étranger au minerai.

On a purifié ces échantillons selon la même manière utilisée dans les travaux précédents, c'est-à-dire par dissolution dans l'acide nitrique, et la transformation successive en sulfate, sulfure, nitrate chlorure, le dernier étant purifié quatre fois par dissolution dans de l'eau et précipitation par de l'acide chlorhydrique.

On a déterminé le poids atomique du plomb de la manière décrite plus haut.

Résultats.

Échantillon	Poids de $PbCl_2$ en g. corrigé au vide	Poids de $AgCl$ en g. corrigé au vide	Rapport : Poids de $PbCl_2$ Poids de $AgCl$	Poids atomique du plomb en admettant $Cl = 35,46$; $Ag = 107,88$
<i>a</i>	4,0015 4,0001	4,1396 4,1384	0,96664 0,96658	206,20 } 206,18 } 206,19
<i>b</i>	3,9958 4,0027	4,1342 4,1420	0,96652 0,96637	206,16 / 206,12 \ 206,14

Si l'on accepte $225,95 - 5 \times 4,00 = 205,95$ comme le poids atomique du plomb d'urane, il est probable que ces deux échantillons de plomb contiennent un peu de plomb ordinaire ou de plomb de thorium.

RÉSUMÉ

On peut classer les principaux résultats de ce travail comme il suit :

1. La réaction entre le réactif de Grignard et le chlorure de plomb a été faite sur deux échantillons de chlorure de plomb, l'un de plomb ordinaire et l'autre d'un mélange de plomb ordinaire et de plomb radioactif. J'ai trouvé le même poids atomique du plomb à $\pm 0,01$ d'unité et la même intensité de rayons β à 10/0, pour les deux fractions finales. Par conséquent, on peut conclure que cette réaction ne donne aucune séparation plus grande que les limites ci-dessus des isotopes du plomb.

2. J'ai fait la cristallisation fractionnaire de plomb ordinaire et j'ai trouvé, à la précision expérimentale soit 0,01 d'unité, le même poids atomique pour le plomb des deux fractions finales. Ici, également on peut conclure que la cristallisation fractionnaire du plomb ne donne aucune séparation des isotopes de plomb dans les limites données ci-dessus.

3. Les valeurs 206,19 et 206,14 ont été trouvées pour les poids atomiques du plomb de deux échantillons de plomb provenant de la pechblende du Congo Belge.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER. — L'histoire de L'isotopie	2
CHAPITRE II. — Les méthodes utilisées pour la détermination du poids atomique du plomb	19
CHAPITRE III. — La réaction entre le réactif de Grignard et le chlorure de plomb	29
CHAPITRE IV. — La cristallisation fractionnée du plomb	37
CHAPITRE V. — Poids atomique du plomb radioactif provenant d'une pechblende du Congo Belge	42
Résumé	44

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Analyse électrolytique

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 Mai 1925.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

GERMAN LITERATURE

THE HISTORY OF THE GERMAN LITERATURE

OF THE NINETEENTH CENTURY

BY J. G. HERMANN

TRANSLATED BY J. G. HERMANN

THE HISTORY OF THE GERMAN LITERATURE

OF THE NINETEENTH CENTURY

BY J. G. HERMANN

THE HISTORY OF THE GERMAN LITERATURE

OF THE NINETEENTH CENTURY

THE HISTORY OF THE GERMAN LITERATURE

